



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 42 271 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
C 08 J 5/12
C 08 L 23/02
C 08 L 77/00
C 08 L 51/06
C 08 J 5/18
B 29 C 65/04

②① Aktenzeichen: P 41 42 271.6
②② Anmeldetag: 20. 12. 91
④③ Offenlegungstag: 24. 6. 93

DE 41 42 271 A 1

⑦① Anmelder:
PCD Petrochemie Danubia Deutschland GmbH, 8000
München, DE

⑦② Erfinder:
Bernreitner, Klaus, Dipl.-Ing.; Wolfsberger, Anton,
Ing., Linz, AT; Stautner, Hans, Dipl.-Ing.,
Reitmelwing, AT

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	40 30 565 A1
DE	40 29 226 A1
DE	39 11 695 A1
DE	33 05 684 A1
DE	29 25 538 A1
CH	6 71 022 A5
EP	04 69 693 A2
EP	3 72 869 A1
EP	2 61 748 A2
SU	15 81 226

⑤④ Verfahren zum Schweißen von aus Polyolefinen, Polyamiden und Haftvermittlern bestehenden Formteilen durch Hochfrequenzschweißung, sowie Folien aus Polyolefinen, Polyamiden und Haftvermittlern

⑤⑦ Verfahren zum Hochfrequenzschweißen von thermoplastischen Formteilen aus Mischungen von Polyolefinen und Polyamiden, die einen Haftvermittler enthalten, sowie Folien mit verbesserten Eigenschaften aus Polyolefin-Polyamid-Mischungen, die einen Haftvermittler auf Basis von mit Maleinsäureanhydrid gepfropften Olefin-Homo- oder Copolymeren enthalten.

DE 41 42 271 A 1

DE 41 42 271 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schweißen von aus Polyolefinen, Polyamiden und Haftvermittlern bestehenden Formteilen durch Hochfrequenzschweißung, die Verwendung von Haftvermittlern zur Verbesserung der Hochfrequenzschweißbarkeit solcher Formteile, sowie Folien aus Polyolefinen, Polyamiden und Haftvermittlern.

Das Schweißen von Kunststoffformteilen, vor allem aus Polyvinylchlorid, gelingt besonders vorteilhaft durch Hochfrequenzschweißung. Wie beispielsweise aus US 33 36 173 bekannt ist, können jedoch Polyolefine aufgrund ihres unpolaren Charakters nicht im Hochfrequenzfeld verschweißt werden. Um auch Polyolefine im Hochfrequenzfeld schweißen zu können, werden gemäß US 33 36 173 die Polyolefine mit Polyamiden gemischt. Formteile aus solchen Mischungen sind zwar hochfrequenzschweißbar, sie besitzen jedoch den Nachteil, daß die erhaltenen Schweißnähte nicht ausreichend fest sind bzw. neben der Schweißnaht reißen. Aus der EP-A-4 06 568 ist bekannt, daß Zähigkeit, Steifigkeit und Wärmeformbeständigkeit von Polyolefin-Polyamid-Formmassen durch Zusatz von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, wie z. B. Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure erhöht werden können. Folien aus Polyolefin-Polyamid-Mischungen besitzen eine sehr schlechte Oberflächenqualität, schlechte mechanische Eigenschaften, sie sind spröde und zeigen große Unterschiede in den in Längs- und Querrichtung gemessenen mechanischen Eigenschaften. Aus der EP-A-1 88 123 ist bekannt, daß die Stippigkeit und die Opazität von Folien aus Polypropylen und Polyamid durch Zusatz von Haftvermittlern verbessert werden können.

Das Ziel der Erfindung lag darin, Formteile aus Polyolefin-Polyamid-Mischungen mit verbesserter Hochfrequenzschweißbarkeit, sowie Folien aus Polyolefin-Polyamid-Mischungen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften zu finden. Gemäß Erfindung konnte dies durch Zusatz von Haftvermittlern zu Polyolefin-Polyamid-Mischungen erreicht werden.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zum Schweißen von thermoplastischen Formteilen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Formteile, die im wesentlichen

- a) 5 bis 94,5 Gew.% Polyolefine
- b) 5 bis 94,5 Gew.% Polyamide
- c) 0,5 bis 50 Gew.% Haftvermittler

enthalten, im Hochfrequenzfeld miteinander verschweißt werden.

Die Polyolefin-Polyamid-Mischung zur Herstellung der Formteile enthält bevorzugt 10 bis 80 Gew.% Polyolefine, 10 bis 60 Gew.% Polyamide und 5 bis 30 Gew.% Haftvermittler.

Als Haftvermittler können beispielsweise olefinisch ungesättigte Carbonsäuren oder Carbonsäurederivate, Ethylenmethacrylat, Ethylenacrylsäure, Ionomere, Ethylvinylacetat, mit ungesättigten Carbonsäuren oder mit Anhydrid modifizierte Polyolefine, Polyethyloxazoline oder Stearylstearamid, wie sie z. B. in der EP-A-4 06 568 und EP-A-1 88 123 beschrieben sind, verwendet werden. Besonders geeignet als Haftvermittler erweisen sich mit Maleinsäureanhydrid gepropfte Polypropylene, beispielsweise Admer® von Fa. Mitsui Petrochemical, sowie Styrol- und Ethylenbutylen-Blöcke enthaltende, vorzugsweise mit Maleinsäureanhydrid gepropfte Copolymere, wie sie beispielsweise als Kraton® bei Fa. Shell zur Verbesserung der Schlagzähigkeit von Polyamiden kommerziell erhältlich sind.

Als Polyolefine können insbesondere Polyethylene, Polypropylene, Polybutylene, Polymethylpenten, sowie deren Copolymere eingesetzt werden. Auch die Verwendung von Kunststoffen auf Basis von EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Monomere) ist möglich. Als Polyamide kommen insbesondere Polyamid 6 und 66 in Frage. Es ist jedoch auch möglich andere Polyolefine und Polyamide, wie sie beispielsweise in der US 33 36 173 oder EP-A-4 06 568 beschrieben sind, einzusetzen.

Die Polyolefin-Polyamid-Mischungen zur Herstellung der Formteile können zusätzlich übliche Additive, wie z. B. Füllstoffe, beispielsweise Kreide oder Talkum, Verstärkungsfasern, Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente, Stabilisatoren oder Schlagzähigkeitsmodifikatoren enthalten. Als Formteile sind z. B. Folien, Bänder, Platten, Profile oder Rohre zu verstehen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von 0,5 bis 100 Gew.% Haftvermittler als Zusatz zu einer Mischung, die im wesentlichen

- a) 5 bis 95 Gew.% Polyolefine
- b) 5 bis 95 Gew.% Polyamide

enthält, zur Verbesserung der Hochfrequenzschweißbarkeit von aus dieser Mischung hergestellten Formteilen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von 0,5 bis 100 Gew.% eines mit Maleinsäureanhydrid gepropften Polypropylens und/oder eines mit Maleinsäureanhydrid gepropften Copolymeren aus Styrol- und Ethylenbutylen-Blöcken als Zusatz zu einer Mischung, die im wesentlichen

- a) 5 bis 95 Gew.% Polyolefine
- b) 5 bis 95 Gew.% Polyamide

enthält, zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von aus dieser Mischung hergestellten Folien.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Folien, die aus einer Mischung bestehen, die im wesentlichen

- a) 5 bis 94,5 Gew.% Polyolefine

DE 41 42 271 A1

b) 5 bis 94,5 Gew.% Polyamide

c) 0,5 bis 50 Gew.% eines mit Maleinsäureanhydrid gepfropften Copolymeren aus Styrol- und Ethylenbutylen-Blöcken enthält.

Das Hochfrequenzschweißen erfolgt nach bekannten Verfahren und mit bekannten Maschinen, wie sie beispielsweise zum Schweißen von PVC verwendet werden. Üblicherweise werden hochfrequente Wechselfelder von etwa 8 bis 200 MHz, bevorzugt im Bereich von etwa 20 bis 50 MHz, angewendet. 5

An den gemäß den folgenden Beispielen erhaltenen Folien wurden folgende Eigenschaften in Längs- (l) und Quer- (q) richtung gemessen:

Streckspannung (N/mm²): DIN 53 455 10

Streckdehnung (%): DIN 53 455

Durchreißfestigkeit/Elmendorf (N/mm): ISO 6383/2

Zähigkeitsprüfung, Dynatest: DIN 53 373

F_s max (N/mm) — Maximalkraft

W_{ges} (J/mm) — Gesamtarbeit 15

Die Festigkeit der Schweißnähte wurde durch Messung der Scherfestigkeit gemäß DIN 29 971 in Längs- (l) und Quer- (q) richtung:

F_{max} (H) — max. Scherkraft

B (N/mm²) — Scherspannung

B (%) — Scherdehnung 20

sowie durch Messung der Schälfestigkeit gemäß DIN 53 289: F_{smax} (N) — Schälkraft bestimmt. 25

In den Beispielen wurden folgende Einsatzstoffe verwendet:

PP: Polypropylen — Blockcopolymer, MF = 5 g/10 min (melt flow index 230°C/2,16 kg) (DAPLEN FFC 2012, PCD Polymere),

PE: Very Low Density Polyethylene, MFI = 1 g/10 min (melt flow index 190°C/2,16 kg)/Norsoflex FW 1600, CdF Chimie E.P.), 25

EPDM: Ethylen-Propylen-Dienmonomer-Kunststoff, MFI = 2,7 g/10 min (melt flow index 230°C/5 kg) (Exxelor PA 23, Exxon Chemical),

PA 6: Polyamid 6 (Durethan B 30 S, Bayer),

PA 6.6: Polyamid 6.6 (Ultramid A 5, BASF), 30

Kraton G 1901 X: Haftvermittler, mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Copolymer aus Styrol- und Ethylenbutylen-Blöcken (Shell),

Admer QF 500 E: Haftvermittler, MFI = 3 g/10 min (melt flow index 230°C/2,16 kg), mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polypropylen (Mitsui Petrochemical). 35

Beispiel 1

In einem Trommelmischer wurden 70 Gew.Teile Polypropylen-Copolymer (Daplen® FFC 2012, Fa. PCD Polymere), 20 Gew.Teile Polyamid 6 (Durethan B 30 S, Bayer) und 10 Gew.Teile eines Copolymers aus Styrol- und Ethylenbutylen-Blöcken (Kraton® 1901 X, Shell) als Haftvermittler gemischt und anschließend auf einem Zweischnecken-Kneter bei 236°C aufgeschmolzen, geknetet, extrudiert und granuliert. Aus den Granulaten wurde auf einem Einschnellenextruder bei 260°C eine 0,2 mm dicke Folie extrudiert. Die Folieneigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengestellt. 40

Zwei der erhaltenen Folienblätter wurden anschließend auf einer Hochfrequenzschweißanlage der Type KF 600-G 4000 Sd von Fa. Kiefel bei Raumtemperatur verschweißt. 45

Folgende Schweißparameter wurden eingestellt:

Schweißdruck 400 bar,

Schweißzeit 2,6 s,

Anodenstrom 0,37 A,

Schweißspannung 1,6 kV. 50

Die Eigenschaftswerte der Schweißnähte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel V2

Analog zu Beispiel 1 wurden Folien hergestellt und verschweißt, wobei jedoch kein Haftvermittler verwendet wurde. Die Mengen der Einsatzstoffe und die Eigenschaftswerte sowohl für die Folien, als auch für die Schweißnähte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie liegen durchwegs schlechter als die Werte bei Verwendung eines Haftvermittlers und zeigen außerdem im Gegensatz zu den Werten bei der erfindungsgemäßen Verwendung eines Haftvermittlers große Unterschiede in Längs- und Querrichtung. Die Oberflächenqualität der Folien, insbesondere die Gleichmäßigkeit und Rauigkeit ist schlechter als jene der erfindungsgemäßen Folien. 55 60

Vergleichsbeispiel V3

Analog zu Beispiel V2 wurden Folien ohne Haftvermittler hergestellt und verschweißt, wobei jedoch das nach dem Mischen erhaltene Dry-Blend ohne Kneterbehandlung zu einer Folie extrudiert wurde. 65

Die Eigenschaftswerte für die Folien und Schweißnähte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

DE 41 42 271 A1

Beispiele 4 bis 9

Analog zu Beispiel 1 wurden Folien hergestellt und verschweißt, wobei jedoch die in Tabelle 1 angegebenen Einsatzstoffe und Mengen verwendet wurden. Die Beispiele V2 und V3 sind Vergleichsbeispiele, bei denen kein Haftvermittler verwendet wurde.

Die Eigenschaftswerte für die Folien und Schweißnähte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus den Beispielen ist ersichtlich, daß sowohl die Folieneigenschaften als auch die Schweißnahtfestigkeiten bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen besser und in Längs- und Querrichtung isotroper sind als gemäß den Vergleichsbeispielen. Außerdem zeigt eine optische Beurteilung, daß die Schweißnähte an erfindungsgemäß hergestellten Folien homogen sind, während die Schweißnähte gemäß den Vergleichsbeispielen inhomogen und teilweise unterbrochen sind, sowie Einschlüsse von Luftbläschen zeigen.

Tabelle I

Zusammensetzung der Thermoplast-Mischungen (in Gew.-Teilen) sowie Eigenschaften der Folien und Schweißnähte

	Beispiel 1	2	Vergleichsbeispiel 3	Beispiel 4	5	6	7	8	9
PP	70	80	80	85	30	59,5	30	45	
PE									70
EPDM								25	
PA 6	20	20	20	10	60	40	40	20	20
PA 6.6				5	10	0,5		10	10
Kraton	10						30		
Admer									
Eigenschaften der Folien									
Streckspannung (N/mm ²)	17	19	18	15	18	21	24	10	9
	(l)			(l)					
	18	8	9	13	18	16	23	16	8
	(q)			(q)					
Streckdehnung (%)	16	8	8	18	14	12	11	33	366
	(l)			(l)					
	20	3	2	15	12	8	10	577	431
	(q)			(q)					
Durchreißfestigkeit (N/mm)	32	6	5	26	34	8	14	62	55
	(l)			(l)					
	36	24	21	31	35	34	17	80	81
	(q)			(q)					
Dynatest									
FS max (N/mm)	1281	591	274	1193	2212	662	1253	1085	897
W _{ges} (J/mm)	14	2	1	12	45	6	16	16	14
Eigenschaften der Schweißnähte									
max. Scherkraft (N)	107	63	55	98	185	101	95	81	50
	(l)			(l)					
	103	35	21	76	172	77	87	65	47
	(q)			(q)					
Scherspannung (N/mm ²)	17	10	9	15	29	22	25	12	10
	(l)			(l)					
	15	7	8	19	31	15	17	10	10
	(q)			(q)					
Scherdehnung (%)	20	3	9	17	30	20	16	382	729
	(l)			(l)					
	20	6	3	17	33	18	12	265	717
	(q)			(q)					
Schälfestigkeit (N)	63	36	27						
	(l)								
	77	22	32						
	(q)								

DE 41 42 271 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schweißen von thermoplastischen Formteilen, **dadurch gekennzeichnet**, daß Formteile, die im wesentlichen

- a) 5 bis 94,5 Gew.% Polyolefine
- b) 5 bis 94,5 Gew.% Polyamide
- c) 0,5 bis 50 Gew.% Haftvermittler

enthalten, im Hochfrequenzfeld miteinander verschweißt werden.

2. Verfahren zum Schweißen von Formteilen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Formteile im wesentlichen

- a) 10 bis 80 Gew.% Polyolefine
- b) 10 bis 60 Gew.% Polyamide
- c) 5 bis 30 Gew.% Haftvermittler

enthalten.

3. Verfahren zum Schweißen von Formteilen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftvermittler ein mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polypropylen ist.

4. Verfahren zum Schweißen von Formteilen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftvermittler ein mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Copolymer aus Styrol- und Ethylenbutylen-Blöcken ist.

5. Verwendung von 0,5 bis 100 Gew.% Haftvermittler als Zusatz zu einer Mischung, die im wesentlichen

- a) 5 bis 95 Gew.% Polyolefine
- b) 5 bis 95 Gew.% Polyamide

enthält, zur Verbesserung der Hochfrequenzschweißbarkeit von aus dieser Mischung hergestellten Formteilen.

6. Verwendung von 0,5 bis 100 Gew.% eines mit Maleinsäureanhydrid gepfropften Polypropylens und/oder Copolymeren aus Styrol- und Ethylenbutylen-Blöcken als Zusatz zu einer Mischung, die im wesentlichen

- a) 5 bis 95 Gew.% Polyolefine
- b) 5 bis 95 Gew.% Polyamide

enthält, zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von aus dieser Mischung hergestellten Folien.

7. Folie bestehend aus einer Mischung, die im wesentlichen

- a) 5 bis 94,5 Gew.% Polyolefine
- b) 5 bis 94,5 Gew.% Polyamide
- c) 0,5 bis 50 Gew.% eines mit Maleinsäureanhydrid gepfropften Copolymeren aus Styrol- und Ethylenbutylen-Blöcken enthält.